



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Kameko et al.  
09/735,913

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2000年12月 4日

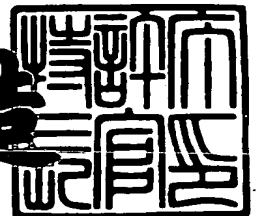
出願番号  
Application Number: 特願2000-368626

出願人  
Applicant (s): 日産自動車株式会社

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3110494

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-00638

【提出日】 平成12年12月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/02  
H01M 8/06

【発明の名称】 メタノール改質触媒、メタノール改質装置及びメタノール改質方法

【請求項の数】 11

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
社内  
【氏名】 金子 浩昭

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
社内  
【氏名】 羽賀 史浩

【特許出願人】  
【識別番号】 000003997  
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社  
【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】  
【識別番号】 100102141  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 的場 基憲  
【電話番号】 03-3357-5155

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 平成11年特許願第356633号  
【出願日】 平成11年12月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタノール改質触媒、メタノール改質装置及びメタノール改質方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタノールを酸素及び水蒸気の存在下に改質して、水素を含有する改質ガスを生成するメタノール改質触媒であって、

金属酸化物に P d 及び Z n を含有する合金を担持して成ることを特徴とするメタノール改質触媒。

【請求項 2】 上記メタノール改質触媒が、P d 及び Z n を含有する合金に C e 及び／又は Z r を添加した触媒成分を含有することを特徴とする請求項 1 記載のメタノール改質触媒。

【請求項 3】 上記 P d 及び Z n を含有する合金に C e 又は Z r を添加した触媒成分が、C e 酸化物又は Z r 酸化物に P d 及び Z n を含有する合金を担持して成ることを特徴とする請求項 2 記載のメタノール改質触媒。

【請求項 4】 上記 P d 及び Z n を含有する合金に C e 及び Z r を添加した触媒成分が、C e - Z r 複合酸化物に P d 及び Z n を含有する合金を担持して成ることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のメタノール改質触媒。

【請求項 5】 P d と Z n を重量比で  $P d : Z n = 1 : 1 \sim 1 : 50$  の割合で含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載のメタノール改質触媒。

【請求項 6】 上記金属酸化物に担持される P d 及び Z n を含有する合金が、Z n、P d の順番で担持されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載のメタノール改質触媒。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つの項に記載のメタノール改質触媒を製造する方法であって、

P d 及び Z n の硝酸塩を所定の割合で C e 酸化物若しくは Z r 酸化物又は C e - Z r 複合酸化物に含浸し、乾燥した後、 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$  で焼成することを特徴とするメタノール改質触媒の製造方法。

【請求項 8】 上記焼成後、触媒成分を  $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$  で還元することを

特徴とする請求項 7 記載のメタノール改質触媒の製造方法。

【請求項 9】 上記 Ce 酸化物、Zr 酸化物及び Ce-Zr 複合酸化物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物に、上記 Pd 及び Zn を含浸担持する際に、先に Zn が担持され、その後に Pd が担持されるように含浸担持することを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のメタノール改質触媒の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれか 1 つの項に記載のメタノール改質触媒を用いたメタノール改質装置であって、

メタノール供給手段と、酸素供給手段と、水供給手段と、これらの供給手段からメタノール、酸素及び水蒸気を供給され上記改質反応を行う改質部と、この改質部に配置され上記改質反応を促進するメタノール改質触媒と、を備えることを特徴とするメタノール改質装置。

【請求項 11】 請求項 1～6 のいずれか 1 つの項に記載のメタノール改質触媒を用いたメタノール改質方法であって、

上記メタノール改質触媒を、メタノール、酸素及び水蒸気を供給され上記改質反応を行う改質部に配置し、

メタノールに酸素及び水蒸気を混合して成る混合ガスを上記改質部で上記メタノール改質触媒の存在下に改質し、上記改質ガスを生成することを特徴とするメタノール改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

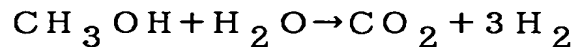
本発明は、メタノール改質触媒、その製造方法、メタノール改質装置及びメタノール改質方法に係り、更に詳細には、メタノールを酸素及び水蒸気と反応させて、水素を含有する改質ガスを生成するのに用いられ、特に、移動体の動力源等で使用される固体高分子型燃料電池等に供給する改質ガスの製造などに適するメタノール改質触媒、その製造方法、メタノール改質装置及びメタノール改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、燃料の有する化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能である。燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池及び熔融炭酸塩電解質型燃料電池などでは、その電解質の性質から、水素以外にも二酸化炭素を含んだ燃料ガス（改質ガス）を使用することが可能である。このため、かかる燃料電池を備える燃料電池システムには改質器が設けられており、この改質器において燃料（含水素燃料）の改質を行い水素を含む改質ガスを生成している。

例えば、含水素燃料の一例であるメタノールを水蒸気改質して水素を生成する反応は、次式



で示される。なお、この反応は吸熱反応であるため、従来は、改質器にバーナやヒータを設けて加熱を行い、上記改質反応に必要な熱量を供給していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、改質反応に必要な熱量を供給するために上述したような加熱用のバーナを設ける構成とする場合には、改質器にバーナを併設したり、このバーナに燃焼のための燃料や空気等を供給するための配管を行う必要があるため、システム構造の複雑化を招き、装置全体が大型化するという課題があった。

【0004】

また、メタノールから水素を効率よく製造する触媒としては、銅を主成分とする触媒が知られている。しかしながら、これらの銅系触媒は、低温活性や選択性等には優れているものの耐熱性に問題があり、特に、高温での反応（反応温度300℃程度以上）下では活性及び選択性の低下が著しく、比較的高温下での長時間使用は困難である。これに加えて、酸素が存在する雰囲気下では、活性種である金属Cuが酸化されてシンタリングが進行し、活性低下を引き起こす等の課題を有している。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バーナ等の改質反応維持・開始用の加熱器の設置を省略

でき、エネルギー変換効率に優れ、簡易な構成で小型化が容易なメタノール改質装置及びメタノール改質方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、改質反応の一つである部分酸化反応のような高温且つ酸素を介在させる雰囲気等の中でも、安定性良くその高活性を維持する高活性・高選択性のメタノール改質触媒及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、水蒸気改質反応とほぼ同時に又はこれに先立って発熱反応である部分酸化反応を誘起し、この際、特定のPd-Zn系触媒を用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0007】

即ち、本発明のメタノール改質触媒は、メタノールを酸素及び水蒸気の存在下に改質して、水素を含有する改質ガスを生成するメタノール改質触媒であって、金属酸化物にPd及びZnを含有する合金を担持して成ることを特徴とする。

#### 【0008】

また、本発明のメタノール改質触媒の好適形態は、上記メタノール改質触媒が、Pd及びZnを含有する合金にCe及び／又はZrを添加した触媒成分を含有することを特徴とする。

#### 【0009】

更に、本発明のメタノール改質触媒の他の好適形態は、上記Pd及びZnを含有する合金にCe又はZrを添加した触媒成分が、Ce酸化物又はZr酸化物にPd及びZnを含有する合金を担持して成ることを特徴とし、更にまた、本発明のメタノール改質触媒の更に他の好適形態は、上記Pd及びZnを含有する合金にCe及びZrを添加した触媒成分が、Ce-Zr複合酸化物にPd及びZnを含有する合金を担持して成ることを特徴とする。

なお、この場合、上記メタノール改質触媒が、PdとZnを重量比でPd : Zn = 1 : 1 ~ 1 : 50の割合で含有することが望ましい。

#### 【0010】

また、本発明のメタノール改質触媒の他の好適形態は、上記金属酸化物に担持される P d 及び Z n を含有する合金が、Z n、P d の順番で担持されることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明のメタノール改質触媒の製造方法は、上述の如きメタノール改質触媒を製造する方法であって、

P d 及び Z n の硝酸塩を所定の割合で C e 酸化物若しくは Z r 酸化物又は C e - Z r 複合酸化物に含浸し、乾燥した後、4 0 0 ~ 6 0 0 ℃ で焼成することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

更にまた、本発明のメタノール改質装置は、上述の如きメタノール改質触媒を用いたメタノール改質装置であって、

メタノール供給手段と、酸素供給手段と、水供給手段と、これらの供給手段からメタノール、酸素及び水蒸気を供給され上記改質反応を行う改質部と、この改質部に配置され上記改質反応を促進するメタノール改質触媒と、を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明のメタノール改質方法は、上述の如きメタノール改質触媒を用いたメタノール改質方法であって、

上記メタノール改質触媒を、メタノール、酸素及び水蒸気を供給され上記改質反応を行う改質部に配置し、

メタノールに酸素及び水蒸気を混合して成る混合ガスを上記改質部で上記メタノール改質触媒の存在下に改質し、上記改質ガスを生成することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

【作用】

本発明においては、含水素燃料の一例であるメタノールを改質して水素を含有する改質ガスを生成するに当たり、メタノール（場合によってはメタノールと水蒸気の混合ガス）に酸素を供給して、吸熱反応である水蒸気改質に先立ち又はほぼ同時に、発熱反応である酸化反応（部分酸化反応）を誘起することにした。



従って、かかる部分酸化反応によって放出される熱量を利用して吸熱反応であるメタノールの水蒸気反応を行うことができ、従来、メタノールの水蒸気改質反応を起こすために外部から加えていた熱量を削減することが可能になり、ヒータ等の加熱器も省略可能になる。

#### 【0015】

また、本発明のメタノール改質触媒は、Pd及びZnを含有する合金にCe及び／又はZrなどを含有し、メタノールの改質に際し、メタノール、酸素及び水蒸気と接触して上記部分酸化反応及び水蒸気改質反応を促進するが、かかる部分酸化反応のような高温且つ酸素が介在した雰囲気等の中でも安定性良くその高活性を維持することが可能であり、加えて、高温で使えるので、反応速度が速くなり、改質部をコンパクトにできる。

よって、改質反応の効率を向上することができるとともに触媒の高温失活につき過度の注意を払う必要がなく、このため、上記改質反応が行われる改質部の形状や構造を詳細に検討して改質部内部の均熱化を図る必要性を低減できる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のメタノール改質触媒について詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示す。

#### 【0017】

上述の如く、本発明のメタノール改質触媒は、金属酸化物にパラジウム及び亜鉛を含有する合金（Pd-Zn合金）を担持して成り、メタノールを酸素及び水蒸気の存在下に改質して、水素を含有する改質ガスを生成する。

#### 【0018】

また、このメタノール改質触媒は、性能安定性、活性の面から、Pd及びZnを含有する合金にセリウム（Ce）及び／又はジルコニウム（Zr）を触媒成分として含有することが好ましい。

#### 【0019】

更に、このメタノール改質触媒には、PdとZnが重量比でPd：Zn＝1：1～1：50の割合で含まれることが好ましい。Pdがこの範囲で規定される量

より少ないと活性が低下し、多いとCO排出量が増加し、好ましくない。

更にまた、本メタノール改質触媒において、上記金属酸化物（Ce酸化物、Zr酸化物及びCe-Zr複合酸化物など）に担持されるPd及びZnを含有する合金は、Zn、Pdの順番で担持されることが好ましく、Pd-Zn合金の割合が高まり、活性が向上し易い。なお、担持される順番がPd、Znの順であると、活性が低下することがある。

#### 【0020】

このメタノール改質触媒は、上記触媒成分以外にも他の成分を含有してもよく、例えば、反応表面積を拡大すべく、アルミナやシリカ等の高比表面積基材上に上記触媒成分を担持して用いてもよい。

#### 【0021】

なお、本発明において、上述したPd及びZnを含有する合金にCe又はZrを添加した触媒成分としては、Ce又はZr酸化物にPd及びZnを含有する合金を担持したものが好ましく、また、Pd及びZnを含有する合金にCe及びZrを添加した触媒成分としては、Ce-Zrの複合酸化物上にPd及びZn含有する合金を担持したものが好ましい。

このように、Ce酸化物、Zr酸化物又はCe-Zr複合酸化物上にPd-Zn合金を形成・担持すれば、メタノールの改質反応において、貴金属触媒（Pd担持アルミナ触媒等）上で起こるメタノールの分解反応が抑制され、選択性の向上が図れる。更に、PdとZnを合金化し、これをCe酸化物、Zr酸化物又はCe-Zr複合酸化物上に担持しているので、酸素が介在し比較的高温（代表的には400～500℃）の条件下においても、シンタリングが抑制され、耐熱性及び耐久性が改善される。

#### 【0022】

なお、このメタノール改質触媒の形状は、上述した改質装置の改質部に配置可能であれば特に限定されるものではなく、粒状やペレット状でよく、更には、セラミック又は金属箔製の一体構造型担体（モノリス担体等）に被覆してもよい。

典型的には、Pd-Zn-Ce系組成物、Pd-Zn-Zr系組成物及びPd-Zn-Ce-Zr系組成物を、アルミナ又はシリカゾルと混合粉碎してスラリ

ーを得、このスラリーをセラミック又は金属製モノリス担体上に塗布し、焼成することにより、性能の安定したメタノール改質触媒が得られる。

【 0 0 2 3 】

次に、上記メタノール改質触媒の製造方法につき説明する。

この改質触媒は、代表的には、P d 及びZ n の硝酸塩を所定の割合で混合し、得られた混合溶液をC e 若しくはZ r の酸化物又はC e - Z r の複合酸化物に含浸した後、乾燥、焼成して得られる。

【 0 0 2 4 】

具体的には、P d、Z n 金属の硝酸塩を所定の割合で秤量後、純水で溶解して得られた混合溶液に、C e 酸化物若しくはZ r 酸化物又はC e - Z r 複合酸化物を添加して十分に攪拌混合する。その後、1 5 0 ℃で乾燥し、4 0 0 ~ 6 0 0 ℃で焼成して触媒粉末を得る。このとき、上記焼成を好適温度である4 0 0 ~ 6 0 0 ℃で行うことにより、P d - Z n の合金化が促進されるため好ましい。

なお、上記C e 酸化物若しくはZ r 酸化物又はC e - Z r 複合酸化物に、上記P d 及びZ n を含浸担持する際には、先にZ n が担持され、その後にP d が担持されるように含浸担持することが好ましい。このときは、P d - Z n 合金の割合が高まるので有効である。

【 0 0 2 5 】

次いで、得られた触媒粉末を1 0 %以下のアルミナ又はシリカを含む硝酸酸性ゾルと遊星ボールミルを用いて粉碎混合しスラリーを得る。なお、この際にアルミナ、シリカの含有量を1 0 %以下とするのは、1 0 %を超えると、触媒粉末成分が相対的に低下するので好ましくないためである。

しかる後、得られたスラリーを一体型担体に塗布した後、空气中4 0 0 ~ 6 0 0 ℃で焼成し、4 0 0 ~ 6 0 0 ℃で還元することにより、性能の安定したメタノール改質触媒が得られる。

【 0 0 2 6 】

次に、本発明のメタノール改質装置及び改質方法について説明する。

上述の如く、本発明のメタノール改質装置は、メタノール供給手段と、酸素供給手段と、水供給手段と、改質部と、この改質部に配置された特定のメタノール

改質触媒とを備える。

図 1 に、本発明のメタノール改質装置を用いた燃料電池システムの一例を示す。同図において、メタノール改質装置は、メタノール供給手段 1 0 と、酸素供給手段 2 0 と、水供給手段 3 0 と、改質器 4 0 とを備え、この改質器 4 0 には、図示しないメタノール改質触媒が設置されている。

#### 【 0 0 2 7 】

ここで、メタノール供給手段、酸素供給手段及び水供給手段としては、改質部にそれぞれメタノール、酸素及び水蒸気を供給できれば十分であり、各種容器やポンペを例示できる。

また、改質部との連結は配管等の適当な供給路で行えばよく、かかる配管の途中には、流量計、圧力計及び温度計などの各種センサや、ポンプ等の圧送手段を設置することができ、メタノール等の各原料の供給を制御することができる。

なお、本発明においては、メタノールの部分酸化反応を水蒸気改質反応よりも先行させるか又はほぼ同時に行うので、メタノール供給路と酸素供給路とを改質部よりも上流側で合流させてもよい。

#### 【 0 0 2 8 】

一方、改質部も、供給されたメタノール、酸素及び水蒸気が主として部分酸化反応及び水蒸気改質反応を行えば特に限定されるものではなく、ある程度の高温や圧力に耐え得るような反応容器であればよい。

また、後述するメタノール改質触媒を充填できればよいので、形状や構造等についても特殊な態様のものは必ずしも必要ではない。

#### 【 0 0 2 9 】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 0 】

##### (実施例 1)

Pd : 2 モル、Zn : 2 モルになるよう各元素の硝酸塩を混合した。即ち、硝酸パラジウム溶液  $[Pd(NO_3)_2]$  溶液、Pd 濃度 % 188.7 g、硝酸亜

鉛  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  139.8 g を計量し、純水と混合し、十分に攪拌して混合溶液を得た。

次に、Ce-Zr 酸化物 500 g に上述の混合溶液を含浸した後、150℃で乾燥し、500℃で焼成して触媒粉末を得た。

得られた触媒粉末 100 g と、8%硝酸酸性アルミナゾル（13 g のペーマイトアルミナと 10%硝酸水溶液 87 g の混合溶液）100 g とを遊星ボールミルを用いて 2 時間粉碎混合して触媒微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体（400セル、0.119 cc）に、触媒粉末重量として 200 g/L になるように塗布し、150℃で 10 分乾燥した後、空气中 400℃で焼成し、コート層重量 200 g/L-担体を得た。更に、このコート層重量 200 g/L-担体を水素気流中 500℃で 1 時間還元し、本例のメタノール改質触媒 1 を得た。触媒組成を表 1 に示す。

#### 【0031】

（実施例 2～6）

実施例 1 と同様の操作を繰り返し、触媒 2（実施例 2）～触媒 6（実施例 6）を調製した（表 1 参照）。

#### 【0032】

（実施例 7）

Pd : Zn = 1 : 2 モルになるよう各元素の硝酸塩を混合した。即ち、硝酸パラジウム溶液  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$  溶液、Pd 濃度% 188.7 g、硝酸亜鉛  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  279.6 g を計量し、純水と混合し、十分に攪拌して混合溶液を得た。

次に、Ce-Zr 酸化物 500 g に上述の混合溶液を含浸した後、150℃で乾燥し、400℃で焼成して触媒粉末を得た。

得られた触媒粉末 100 g と、8%硝酸酸性アルミナゾル（13 g のペーマイトアルミナと 10%硝酸水溶液 87 g の混合溶液）100 g とを遊星ボールミルを用いて 2 時間粉碎混合して触媒微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体（400セル、0.119 cc）に、触媒粉末重量として 200 g/L になるように塗布し、150℃で 10 分

乾燥した後、空气中 4 0 0℃で焼成し、コート層重量 2 0 0 g / L - 担体を得た。更に、このコート層重量 2 0 0 g / L - 担体を水素気流中 4 0 0℃で 1 時間還元し、本例のメタノール改質触媒 7 を得た。触媒組成を表 1 に示す。

【 0 0 3 3 】

(実施例 8)

実施例 7 と同様の操作を繰返し、焼成温度及び還元温度を 6 0 0℃で処理することにより、本例のメタノール改質触媒 8 を得た。触媒組成を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

(実施例 9)

硝酸パラジウム溶液 [ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶液、Pd 濃度 %] 1 8 8 . 7 g を計量し、純水と混合して十分に攪拌し、パラジウム水溶液を得た。Ce - Zr 酸化物 5 0 0 g に上述のパラジウム水溶液を含浸した後、1 5 0℃で乾燥後、5 0 0℃で焼成し、5 % Pd 担持触媒粉末を得た。

得られた 5 % Pd 担持触媒粉末 1 0 0 g と、8 % 硝酸酸性アルミナゾル (1 3 g のペーマイトアルミナと 1 0 % 硝酸水溶液 8 7 g の混合溶液) 1 0 0 g とを遊星ボールミルを用いて 2 時間粉碎混合して Pd 担持触媒微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体 (4 0 0 セル、0 . 1 1 9 c c) に、5 % Pd 担持触媒粉末重量として 2 0 0 g / L になるように塗布し、1 5 0℃で 1 0 分乾燥後、空气中 5 0 0℃で焼成し、コート層重量 2 0 0 g / L - 担体を得た。更に、このコート層重量 2 0 0 g / L - 担体を水素気流中 5 0 0℃で 1 時間還元し、本例のメタノール改質触媒 9 を得た。

【 0 0 3 5 】

(比較例 1)

市販の Cu - ZnO メタノール改質触媒粉末 1 0 0 g と、8 % 硝酸酸性アルミナゾル (1 3 g のペーマイトアルミナと 1 0 % 硝酸水溶液 8 7 g の混合溶液) 1 0 0 g とを遊星ボールミルを用いて 2 時間粉碎混合して Cu - ZnO 触媒微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体 (4 0 0 セル、0 . 1 1 9 c c) に、Cu - ZnO 触媒粉末重量として 2 0 0 g / L になるように塗布し、1 5

0℃で10分乾燥後、空气中400℃で焼成し、コート層重量200g/L-担体を得た。コート層重量200g/L-担体を水素気流中400℃で1時間還元し、本例のメタノール改質触媒10を得た。

【0036】

(比較例2)

硝酸パラジウム溶液[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液、Pd濃度%]188.7gを計量し、純水と混合して十分に攪拌し、パラジウム水溶液を得た。酸化亜鉛(ZnO)粉末500gに上述のパラジウム水溶液を含浸した後、150℃で乾燥し、500℃で焼成して、5%Pd担持触媒粉末を得た。

得られた5%Pd担持触媒粉末100gと、8%硝酸酸性アルミナゾル(13gのベーマイトアルミナと10%硝酸水溶液87gの混合溶液)100gとを遊星ボールミルを用いて2時間粉碎混合してPd担持触媒微粉末スラリーを得た。

得られたスラリーをセラミック製モノリス担体(400セル、0.119cc)に、5%Pd担持触媒粉末重量として200g/Lになるように塗布し、150℃で10分乾燥後、空气中500℃で焼成し、コート層重量200g/L-担体を得た。コート層重量200g/L-担体を水素気流中500℃で1時間還元し、本例のメタノール改質触媒11を得た。

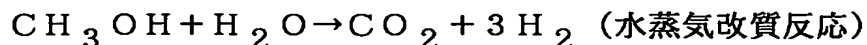
【0037】

[試験例]

実施例1～9及び比較例1と2で得られた改質触媒について、メタノールを用いて水蒸気改質+部分酸化反応による改質率を測定した。

メタノールの改質反応は以下の反応に従って行われる。

なお、添加する水蒸気量は理論量、酸素量は理論値の1/3とした。



改質率は、残留するメタノール量をガスクロマトグラフを用い算出した。

改質温度は触媒入口温度で400℃とし、LHSV(触媒容積に対する供給液体量の単位時間当たりの値) = 4 hr<sup>-1</sup>とした。得られた結果を表1に併記する。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	触媒	触媒組成	Pd:Zn(モル比)	焼成温度(°C)	還元温度(°C)	改質率(%)	CO濃度(%)
実施例1	触媒1	5%Pd-3.06%Zn/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )	1:1	500	500	98	2.5
実施例2	触媒2	5%Pd-6.12%Zn/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )	1:2	500	500	99.8	2.1
実施例3	触媒3	5%Pd-30.6%Zn/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )	1:10	500	500	99.3	1.1
実施例4	触媒4	5%Pd-6.12%Zn/CeO <sub>2</sub>	1:2	500	500	98.8	2.2
実施例5	触媒5	5%Pd-6.12%Zn/ZrO <sub>2</sub>	1:2	500	500	99.7	2.3
実施例6	触媒6	5%Pd-6.12%Zn/(20%CeO <sub>2</sub> -80%ZrO <sub>2</sub> )	1:2	500	500	99.5	2.2
実施例7	触媒7	5%Pd-6.12%Zn/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )	1:2	400	400	98.3	2.3
実施例8	触媒8	5%Pd-6.12%Zn/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )	1:2	600	600	98.5	2.1
実施例9	触媒9	5%Pd/(68%CeO <sub>2</sub> -32%ZrO <sub>2</sub> )		500	500	92	10.5
比較例1	触媒10	Cu-ZnO		400	400	85	1.1
比較例2	触媒11	5%Pd/ZnO	1:20	500	500	89	2.4

【 0 0 3 9 】

以上、本発明を好適実施例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。

例えば、本発明の改質装置と、COの選択酸化や水性ガスシフト反応などを行うCO変成装置とを連結すれば、得られる改質ガス中のCO濃度を低減することも可能である。更には、本発明の改質装置は、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池と組み合わせることにより、簡易な構成で小型の発電システムを得ることができ、かかる発電システムは電気自動車の動力源として有望である。なお、本発明のメタノール改質触媒の設置例を図2に示す。

【 0 0 4 0 】

## 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、水蒸気改質反応とほぼ同時に又はこれに先立って発熱反応である部分酸化反応を誘起し、この際、特定のPd-Zn系触媒を用いることとしたため、バーナ等の改質反応維持・開始用の加熱器の設置を省略でき、エネルギー変換効率に優れ、簡易な構成で小型化が容易なメタ



ノール改質装置及びメタノール改質方法を提供することができる。

また、改質反応の一つである部分酸化反応のような高温且つ酸素を介在させる雰囲気等の中でも、安定性良くその高活性を維持する高活性・高選択性のメタノール改質触媒及びその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のメタノール改質装置を用いた燃料電池システムの一例を示すシステム構成図である。

【図 2】

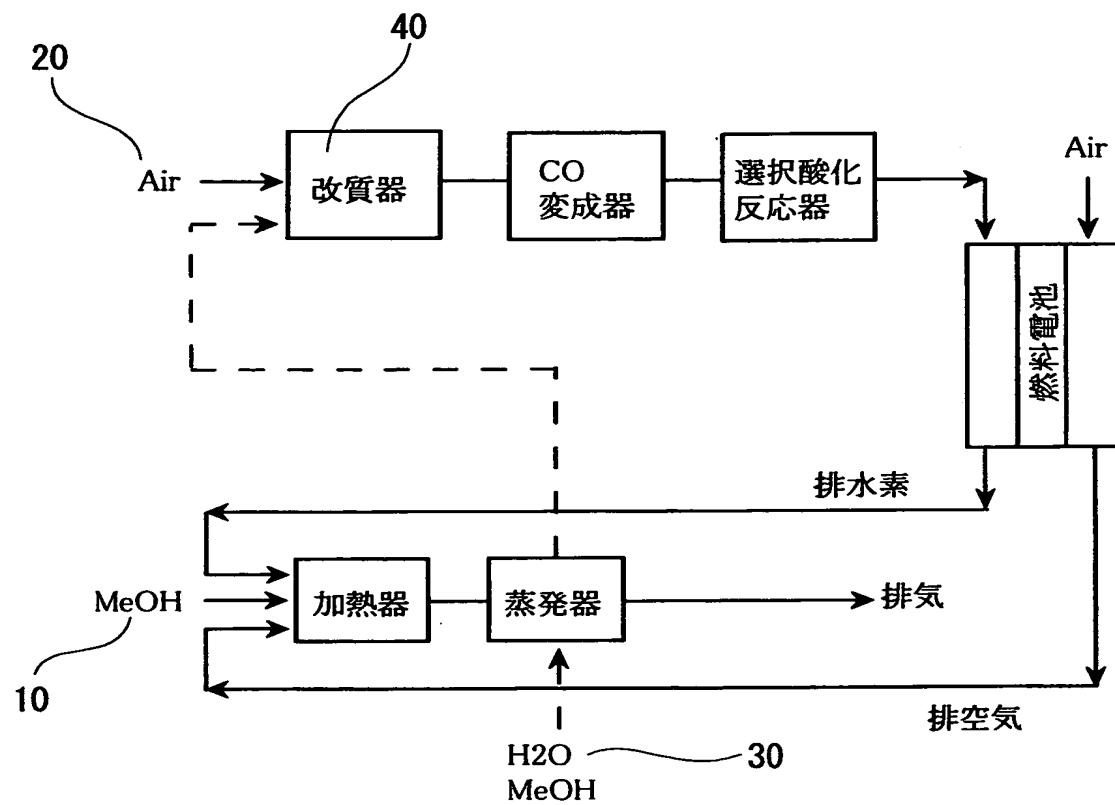
本発明のメタノール改質触媒の設置例を示す概略図である。

【符号の説明】

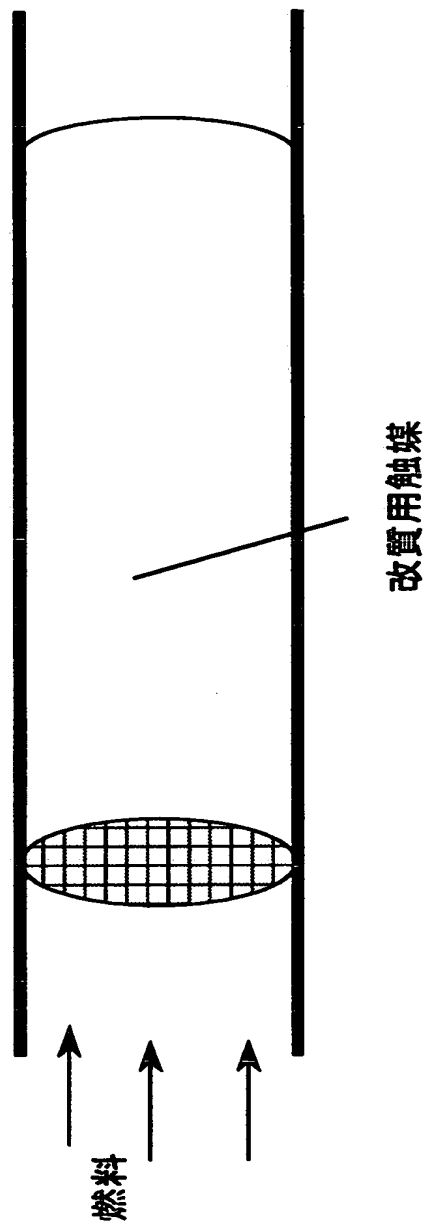
- 1 0      メタノール供給手段
- 2 0      酸素供給手段
- 3 0      水供給手段
- 4 0      改質器

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 部分酸化反応のような高温且つ酸素を介在させる雰囲気等の中でも、安定性良くその高活性を維持する高活性・高選択性のメタノール改質触媒及びその製造方法、並びに改質反応維持・開始用の加熱器の設置を省略でき、エネルギー変換効率に優れ、簡易な構成で小型化が容易なメタノール改質装置及びメタノール改質方法を提供すること。

【解決手段】 金属酸化物にPd及びZnを含有する合金を担持して成り、メタノールを酸素及び水蒸気の存在下に改質して、改質ガスを生成するメタノール改質触媒である。

メタノール供給手段と、酸素供給手段と、水供給手段と、これらからメタノール、酸素及び水蒸気を供給され改質反応を行う改質部と、改質部に配置され改質反応を促進するメタノール改質用触媒と、を備えるメタノール改質装置である。

上述のメタノール改質装置を用いる改質方法であり、メタノールに酸素と水蒸気を混合し、この混合ガスを上記改質触媒の存在下に改質して改質ガスを生成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 6 8 6 2 6
受付番号	5 0 0 0 1 5 6 0 6 6 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都新宿区三栄町 2 7 番地 三上ビル 2 階 的 場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
氏 名 日産自動車株式会社